

<p>2004-014487/02 A23 (A14 A26 A84 A93) KANF 2001.09.18 KANEKA CORP *JP 2003089749-A 2001.09.18 2001-283642(+2001JP-283642) (2003.03.28) C08L 69/00, C08F 283/12 (C08L 27:12, 51:08, 69/00, 83:04) Flame retardant polycarbonate resin composition for office automation, comprises polycarbonate resin, graft copolymer- having polyorganosiloxane or polyorganosiloxane having aromatic group, fluorine resin and antioxidant C2004-004708</p>	<p>A(4-E10, 5-E6B, 6-AE2, 7-A4D, 7-A4F, 8-A6, 10-E1, 12-E5)</p> <p>appliances, such as desk top computer, note type, tower type or server type computer, printer, copier, facsimile, mobile telephone, TV, video recorder and chassis components, various building materials and motor-vehicle components.</p>
<p><u>NOVELTY</u> A flame retardant polycarbonate resin composition comprises (1) polycarbonate resin (in wt.pts) (100) with viscosity average molecular weight of 13000-20000; (2) polyorganosiloxane containing graft copolymer (B1) formed by polymerizing vinylic monomer in presence of polyorganosiloxane particle, or aromatic group containing polyorganosiloxane (B2) (1- 20); (3) fluorine resin (0.05-1); and (4) antioxidant (0-2).</p> <p><u>USE</u> For housing of various office automation/information/domestic</p>	<p><u>ADVANTAGE</u> The flame retardant resin composition has excellent fire resistance, impact strength and moldability.</p> <p><u>EXAMPLE</u> Pure water (in parts) (300), sodium formaldehyde sulfoxylate (0.2), ethylene diamine 4 acetic acid 2 sodium (0.01), ferrous sulfate (0.0025), latex polyorganosiloxane particle (70), styrene (15), acrylonitrile (5) and cumene hydro peroxide (0.06) were stirred. Temperature was raised to 60°C and methyl methacrylate (10) and cumene hydro peroxide (0.03) were added and stirred. Polymerization was performed to form a latex of graft copolymer containing polyorganosiloxane. The polyorganosiloxane particle had an average particle diameter of 0.16 microns m. The solubility parameter of the</p> <p>JP 2003089749-A+</p>

polymer was $9.72 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. A polycarbonate resin Tufuron FN (RTM)(in wt.pts) (100) having viscosity average molecular weight of 21500, polyorganosiloxane containing graft copolymer (3), polytetrafluoroethylene (0.5), antioxidant ADEKA STAB AO-30 (RTM)(0.8) and ADEKA STAB PEP-36 (RTM)(0.3), were blended to form a composition. The blend was melt-kneaded at 260°C by a single screw extruded to form pellet. The pellet was dried at 120°C for 5 hours and molded at 280°C to a test piece having excellent fire resistance, impact strength and moldability balance.

TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Composition: The copolymer (B1) polymerizes vinyl monomers (60-10 wt.%) in the presence of polyorganosiloxane particles (40-90 wt.%) having an average particle diameter of 0.008-0.6 microns m. The solubility parameter of vinyl monomer is $9.15-10.15 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. The polyorganosiloxane particle has a latex form.

Preferred Monomer: The vinyl monomer is chosen from aromatic vinyl monomer, vinyl cyanide monomer, (meth)acrylic acid ester group monomer and carboxyl group containing vinyl monomer. (13pp3230DwgNo.0/0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-89749

(P2003-89749A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12	4 J 0 2 6
// (C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 51:08	
51:08		83:04	
83:04		27:12	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-283642(P2001-283642)

(22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

(72) 発明者 橋本 友道

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

(72) 発明者 高木 彰

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 非ハロゲン・非リン系難燃剤を用いて、難燃性-耐衝撃性-成形加工性バランスに優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 特定の粘度平均分子量のポリカーボネート樹脂100重量部に (B) (B-1) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、好ましくは平均粒子径0.008~0.6μmのポリオルガノシロキサン粒子40~90重量%の存在下にビニル系単量体60~10重量%を重合して得られるグラフト共重合体又は (B-2) 芳香族基含有ポリオルガノシロキサン1~20重量部、(C) フッ素系樹脂0.05~1重量部及び (D) 酸化防止剤0~2重量部を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 粘度平均分子量13000~20000のポリカーボネート樹脂100重量部、(B)

(B-1) ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体又は(B-2) 芳香族基含有ポリオルガノシロキサン1~20重量部、(C) フッ素系樹脂0.05~1重量部および

(D) 酸化防止剤0~2重量部からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が、平均粒子径0.008~0.6 μ mのポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40~90重量%の存在下にビニル系単量体(b-2)60~10重量%を重合してえられるものであって、かつ該ビニル単量体が、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15~10.15(cal/cm³)^{1/2}である請求項1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)がラテックス状である請求項1または2記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 ビニル系単量体(b-2)が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。たとえば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

【0003】 非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物(シリコンともいう)の利用が提案されている。たとえば、特開昭54-36365号公報には、モノオルガノポリシロキサンからな

るシリコン樹脂を非シリコンポリマーに混練することで難燃性樹脂がえられることが記載されている。

【0004】 特開平8-113712号公報には、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10~150重量部とを混合することによって調製したシリコン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物をうる方法が記載されている。

【0005】 特開平10-139964号公報には、重量平均分子量が1万以上27万以下の溶剤に可溶なシリコン樹脂を芳香環を含有する非シリコン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物がえられることが記載されている。

【0006】 しかしながら、前記公報記載のシリコン樹脂をポリカーボネート樹脂に添加すると、難燃性の付与はある程度認められるが、難燃性-耐衝撃性-成形加工性バランスの点では不十分という状況にある。

【0007】 特開2000-17029号公報には、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合することで難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0008】 特開2000-226420号公報には、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合することで難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0009】 特開2000-264935号公報には、0.2 μ m以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体をポリカーボネート樹脂に配合することで難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0010】 前記特開2000-17029号公報、特開2000-226420号公報、特開2000-264935号公報に記載のいずれの難燃性ポリカーボネート樹脂組成物も、耐衝撃性は満足できるレベルであるが、難燃性・成形加工性が不十分であり、難燃性-耐衝撃性-成形加工性バランスが悪いという課題を有している。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤を用いて、難燃性-耐衝撃性-成形加工性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定分子量のポリカーボネート樹脂、特定のポリオルガノシロキサン系化合

物、フッ素系樹脂および酸化防止剤をそれぞれ特定量用いると難燃性―耐衝撃性―成形加工性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、(A)粘度平均分子量13000～20000のポリカーボネート樹脂100部(重量部、以下同様)、(B)(B-1)ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体又は(B-2)芳香族基含有ポリオルガノシロキサン1～20部、(C)フッ素系樹脂0.05～1部および(D)酸化防止剤0～2部からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物(請求項1)、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が、平均粒子径0.008～0.6μmのポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40～90%(重量%、以下同様)の存在下にビニル系単量体(b-2)60～10%を重合してえられるものであって、かつ該ビニル単量体が、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15～10.15(cal/cm³)^{1/2}ある請求項1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物(請求項2)、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)がラテックス状である請求項1または2記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物(請求項3)、ビニル系単量体(b-2)が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物(請求項4)に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、(A)粘度平均分子量13000～20000のポリカーボネート樹脂(以降、ポリカーボネート樹脂(A)ともいう)100部、(B)(B-1)ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(以降、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B-1)ともいう)又は(B-2)芳香族基含有ポリオルガノシロキサン(以降、芳香族基含有ポリオルガノシロキサン(B-2)ともいう)1～20部、(C)フッ素系樹脂(以降、フッ素系樹脂(C)ともいう)0.05～1部および(D)酸化防止剤(以降、酸化防止剤(D)ともいう)0～2部からなるものである。

【0015】本発明のポリカーボネート樹脂(A)としては、特に限定されるものではなく種々のものを挙げることができる。通常、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは熔融法、すなわち、

二価フェノールとホスゲンの反応、二価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

【0016】二価フェノールとしては、色々なものが挙げられるが、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。

【0017】特に好ましい二価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0018】なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、α,α',α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス(オークレゾール)などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

【0019】また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル―ポリカーボネート樹脂などの共重合体あるいは、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

【0020】前記ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量は、13000～20000であり、好ましくは15000～20000である。粘度平均分子量が低すぎると耐衝撃性が悪くなる傾向にあり、また粘度平均分子量が高くなりすぎると成形加工性が悪くなる傾向にある。なお、粘度平均分子量(Mv)は、ウペローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘

10

20

30

40

50

度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M \vee 0.83$ の式にて算出する値である。

【0021】前記(B)成分は、難燃剤として用いる成分であり、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B-1)および芳香族基含有ポリオルガノシロキサン(B-2)の少なくとも1種を用いる。経済性-耐衝撃性-難燃性バランスの点から好ましくは、(B-1)成分と(B-2)成分の使用比率を(B-1)成分が50%以上、さらには70%以上、とくには100%使用する。

【0022】前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B-1)は、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)をグラフト重合したものである。

【0023】前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B-1)に使用される前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、難燃性の発現の点から、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる平均粒子径が0.008~0.6 μm 、さらには0.008~0.2 μm 、さらには0.01~0.15 μm 、とくには、0.01~0.1 μm であることが好ましい。該平均粒子径が0.008 μm 未満のものをうることは困難な傾向にあり、0.6 μm をこえるばあいには、難燃性が悪くなる傾向にある。該ポリオルガノシロキサン粒子の粒子径分布の変動係数(100 \times 標準偏差/平均粒子径)(%)は、本発明の難燃剤を配合した樹脂組成物の成形体表面外観が良好という点で、好ましくは10~70%、さらには好ましくは20~60%、とくに好ましくは20~50%に制御するのが望ましい。

【0024】なお、本発明における、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、ポリオルガノシロキサンのみからなる粒子だけでなく、他の(共)重合体を5%以下を含んだ変性ポリオルガノシロキサンを含んだ概念である。すなわち、ポリオルガノシロキサン粒子は、粒子中に、たとえば、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体などを5%以下含有してもよい。

【0025】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の具体例としては、ポリジメチルシロキサン粒子、ポリメチルフェニルシロキサン粒子、ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体粒子などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、たとえば、(1)オルガノシロキサン、(2)2官能シラン化合物、(3)オルガノシロキサンと2官能シラン化合物、(4)オルガノシロキサンとビニル系重合性基含有シラン化合物、(5)2官能シラン化合物とビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは(6)オルガノシロキサン、2官能シラン化合物及びビニル系重

合性基含有シラン化合物等を重合するあるいはこれらに更に3官能以上のシラン化合物を加えて重合することによりうることができる。

【0027】前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物はポリオルガノシロキサン鎖の主骨格を構成する成分であり、オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(D7)、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(D8)など、2官能シラン化合物の具体例としては、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリンドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは、経済性および難燃性が良好という点からD4またはD3~D7の混合物もしくはD3~D8の混合物を70~100%、さらには80~100%を含み、残りの成分としてはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが0~30%、さらには0~20%を含むものが好ましく用いられる。

【0028】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物などと共重合し、共重合体の側鎖または末端にビニル系重合性基を導入するための成分であり、このビニル系重合性基は後述するビニル系単量体(b-2)から形成されるビニル系(共)重合体と化学結合する際のグラフト活性点として作用する。さらには、ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて架橋結合を形成させることができ架橋剤としても使用できる成分でもある。このときのラジカル重合開始剤は後述のグラフト重合において使用されるものと同じものが使用できる。なお、ラジカル反応によって架橋させたばあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0029】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物の具体例としては、たとえば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニル

7
エニルトリメトキシシランなどのビニルフェニル基含有シラン化合物、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基含有シラン化合物、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどのメルカプト基含有シラン化合物があげられる。これらのなかでは(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、ビニル基含有シラン化合物、メルカプト基含有シラン化合物が経済性の点から好ましく用いられる。

【0030】なお、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるばあいには、次に示す3官能以上のシラン化合物の役割も有する。

【0031】前記3官能以上のシラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物などと共重合することによりポリオルガノシロキサンに架橋構造を導入してゴム弾性を付与するための成分、すなわちポリオルガノシロキサンの架橋剤として用いられる。具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどの4官能、3官能のアルコキシシラン化合物などがあげられる。これらのなかではテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランが架橋効率の高さの点から好ましく用いられる。

【0032】前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、および3官能以上のシラン化合物の重合時の使用割合は、通常、オルガノシロキサンおよび/または2官能シラン化合物(オルガノシロキサンと2官能シラン化合物との割合は、通常重量比で100/0~0/100、さらには100/0~70/30)50~99.9%、さらには60~99%、ビニル系重合性基含有シラン化合物0~40%、さらには0.5~30%、3官能以上のシラン化合物0~50%、さらには0.5~39%であるのが好ましい。なお、ビニル系重合性基含有シラン化合物、3官能以上のシラン化合物は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。

【0033】前記オルガノシロキサンおよび2官能シラン化合物の使用割合があまりにも少なすぎるばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。また、あまりにも多いばあいは、ビニル系重合性基含有シラン化合物および3官能以上のシラン化合物の量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは前記3官能以上のシラン化合物の割合があまりにも少ないばあいには、難燃性の発現効

果が低くなり、また、あまりにも多いばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。

【0034】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、たとえば、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物等、必要に応じて使用される3官能以上のシラン化合物を加えてなるポリオルガノシロキサン形成成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。

10 【0035】前記乳化重合は、たとえば、前記ポリオルガノシロキサン形成成分および水を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態にすることで行なうことができる。このばあい、機械的剪断により数 μm 以上の乳化液滴を調製したばあい、重合後にえられるポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により0.02~0.6 μm の範囲で制御することができる。また、えられる粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/平均粒子径)(%)は20~70%を得ることができる。

20 【0036】また、0.1 μm 以下で粒子径分布の狭いポリオルガノシロキサン粒子を製造するばあい、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記ポリオルガノシロキサン形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数 μm 以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたポリオルガノシロキサン粒子をシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたポリオルガノシロキサン粒子は、乳化剤の量により平均粒子径が0.02~0.1 μm で、かつ粒子径分布の変動係数が10~60%に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段階重合において、ポリオルガノシロキサン粒子のシードの代わりに、後述するグラフト重合時に用いるビニル系単量体(例えばスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど)を通常の乳化重合法により(共)重合してなるビニル系(共)重合体を用いて同様の多段階重合を行なうと、えられるポリオルガノシロキサン(変性ポリオルガノシロキサン)粒子の平均粒子径は乳化剤量により0.008~0.1 μm でかつ粒子径分布の変動係数が10~50%に制御できる。

40 【0037】なお、前記数 μm 以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができる。

50 【0038】前記乳化重合では、酸性状態下で乳化能を失わない乳化剤が用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、

(ジ) アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さらに、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルスルホン酸はポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用するので特に好ましい。

【0039】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することでえられ、pHは生産設備を腐食させないことや適度な重合速度がえられるという点で1~3に調整することが好ましく、さらに1.0~2.5に調整することがより好ましい。

【0040】重合のための加熱は適度な重合速度がえられるという点で60~120℃が好ましく、70~100℃がより好ましい。

【0041】なお、酸性状態下ではポリオルガノシロキサンの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをうるためには、ポリオルガノシロキサン形成成分の重合を60℃以上で行ったあと室温以下に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0042】かくして、えられるポリオルガノシロキサン粒子は、たとえば、オルガノシロキサンあるいは2官能シラン化合物、更にこれらにビニル系重合性基含有シラン化合物を加えて重合し形成されたばあい、それらは通常ランダムに共重合してビニル系重合性基を有した重合体となる。また、3官能以上のシラン化合物を共重合したばあい、架橋された網目構造を有したものとなる。さらに、後述するグラフト重合時に用いられるようなラジカル重合開始剤によってビニル系重合性基間をラジカル反応により架橋させたばあい、ビニル系重合性基間が化学結合した架橋構造を有し、かつ一部未反応のビニル系重合性基が残存したものとなる。該ポリオルガノシロキサン粒子のトルエン不溶分量、即ち、該粒子0.5gをトルエン80mlに室温で24時間浸漬したばあいのトルエン不溶分量は、難燃性-耐衝撃性-成形加工性のバランスの点から、95%以下、さらには90%以下がより好ましい。

【0043】前記プロセスでえられたポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体(b-2)をグラフト重合させることによりポリオルガノシロキサン含有グラフト

共重合体からなる熱可塑性樹脂用難燃剤がえられる。

【0044】前記難燃剤は、前記ポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体(b-2)がグラフトした構造のものであり、そのグラフト率は5~150%、さらには15~120%のものが、難燃性-耐衝撃性のバランスが良好な点から好ましい。

【0045】前記ビニル系単量体(b-2)は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤をうるために使用される成分であるが、さらには該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合して難燃化を付与するばあいに、難燃剤と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂に難燃剤を均一に分散させるために使用される成分でもある。このため、ビニル系単量体(b-2)としては、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが $9.15 \sim 10.15 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ であり、さらには $9.17 \sim 10.10 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 、とくには $9.20 \sim 10.05 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ であるように選ばれることが好ましい。溶解度パラメーターが前記範囲から外れると難燃性が低下する傾向にある。

【0046】なお、溶解度パラメーターは、John Wiley & Son社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版、セクションVII第682~685頁)に記載のグループ寄与法でSmallのグループパラメーターを用いて算出した値である。たとえば、ポリメタクリル酸メチル(繰返単位分子量100g/mol、密度 $1.19 \text{ g}/\text{cm}^3$ として) $9.25 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 、ポリアクリル酸ブチル(繰返単位分子量128g/mol、密度 $1.06 \text{ g}/\text{cm}^3$ として) $8.97 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 、ポリメタクリル酸ブチル(繰返単位分子量142g/mol、密度 $1.06 \text{ g}/\text{cm}^3$ として) $9.47 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 、ポリスチレン(繰返単位分子量104、密度 $1.05 \text{ g}/\text{cm}^3$ として) $9.03 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 、ポリアクリロニトリル(繰返単位分子量53、密度 $1.18 \text{ g}/\text{cm}^3$ として) $12.71 [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ である。なお、各重合体の密度は、VCH社出版の「ウルマンズ エンサイクロペディア オブ インダストリアル ケミストリー (ULLMAN N' S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY)」1992年、第A21巻、第169頁記載の値を用いた。また、共重合体の溶解度パラメーター δ_c は、重量分率5%未満の場合は主成分の値を用い、重量分率5%以上の場合では重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、m種類のビニル系単量体からなる共重合体を構成する個々のビニル系単量体の単独重合体の溶解度パラメーター δ_n とその重量分率 W_n とから式(1)により算出できる。

【0047】

【数1】

$$\delta c = \sum_{n=1}^{n=m} \delta_n W_n / \sum_{n=1}^{n=m} W_n$$

たとえば、スチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体の溶解度パラメーターは、ポリスチレンの溶解度パラメーター9.03 [(cal/cm³)^{1/2}]、とポリアクリロニトリルの溶解度パラメーター12.71 [(cal/cm³)^{1/2}]を用いて式(1)に代入して9.95 [(cal/cm³)^{1/2}]の値がえられる。

【0048】また、ビニル系単量体を2段階以上で、かつ各段階においてビニル系単量体の種類を変えて重合してえられるビニル系重合体の溶解度パラメーター δ_s は、最終的にえられたビニル系重合体の全重量を各段階でえられたビニル系重合体の重量で割った値、すなわち重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、q段階で重合し、各段階でえられた重合体の溶解度パラメーター δ_i とその重量分率 W_i とから式(2)により算出できる。

【0049】

【数2】

$$\delta_s = \sum_{i=1}^{i=q} \delta_i W_i / \sum_{i=1}^{i=q} W_i$$

たとえば、2段階で重合し、1段階目にスチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体が50部えられ、2段階目にメタクリル酸メチルの重合体が50部えられたとすると、この2段階の重合でえられた重合体の溶解度パラメーターは、スチレン75%とアクリロニトリル25%共重合体の溶解度パラメーター9.95 [(cal/cm³)^{1/2}]とポリメタクリル酸メチルの溶解度パラメーター9.25 [(cal/cm³)^{1/2}]を用いて式(2)に代入して9.60 [(cal/cm³)^{1/2}]の値がえられる。

【0050】ビニル系単量体(b-2)の使用量は、前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40~90%、さらには50~80%、とくには50~75%に対して合計量が100%になるように、60~10%、さらには50~20%、とくには50~25%であることが好ましい。

【0051】前記ビニル系単量体(b-2)の使用量が多すぎるばあい、少なすぎるばあい、いずれも、難燃性が十分発現なくなる傾向にある。

【0052】前記ビニル系単量体(b-2)としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、ア

クリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは、前述したように重合体の溶解度パラメーターが前記記載の範囲に入る限り、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0053】前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)のラテックス中で前記ビニル系単量体(b-2)のラジカル重合を行なえばよい。また、ビニル系単量体(b-2)は、1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。

【0054】前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などとくに限定なく行なうことができる。

【0055】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシラウレイト、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

【0056】また、前記レドックス系で使用される還元剤としては硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/エチレンジアミン酢酸塩などの混合物などがあげられる。

【0057】前記ラジカル重合開始剤の使用量は、用いられるポリオルガノシロキサン粒子(b-1)100部に対して、通常、0.005~20部、さらには0.01~10部であり、とくには0.03~5部であるのが好ましい。前記ラジカル重合開始剤の量が0.005部未満のばあいには反応速度が低く、生産効率がわるくなる傾向があり、20部をこえると反応中の発熱が大きくなり生産が難しくなる傾向がある。

【0058】また、ラジカル重合の際に要すれば連鎖移動剤も使用できる。該連鎖移動剤は通常の乳化重合で用いられているものであればよく、とくに限定はされな

い。

【0059】前記連鎖移動剤の具体例としては、*t*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0060】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、ビニル系単量体 (b-2) 100部に対して0.01~5部であることが好ましい。前記連鎖移動剤の量が0.01部未満のばあいには用いた効果がえられず、5部をこえると重合速度が遅くなり生産効率が低くなる傾向がある。

【0061】また、重合時の反応温度は、通常30~120℃であるのが好ましい。

【0062】前記重合では、ポリオルガノシロキサン粒子 (b-1) がビニル系重合性基を含有するばあいにはビニル系単量体 (b-2) がラジカル重合開始剤によって重合する際に、ポリオルガノシロキサン粒子 (b-1) のビニル系重合性基と反応することにより、グラフトが形成される。ポリオルガノシロキサン粒子 (b-1) にビニル重合性基が存在しないばあい、特定のラジカル開始剤、たとえば *t*-ブチルパーオキシラウレートなどを用いれば、ケイ素原子に結合したメチル基などの有機基から水素を引く抜き、生成したラジカルによってビニル系単量体 (b-2) が重合しグラフトが形成される。

【0063】また、ビニル系単量体 (b-2) のうちの0.1~10%、好ましくは0.5~5%をビニル系重合性基含有シラン化合物を用いて重合し、pH5以下の酸性状態で再分配反応させてもグラフトが生成する。これは、酸性状態ではポリオルガノシロキサンの主骨格のSi-O-Si結合は、切断と生成の平衡状態にあるので、この平衡状態でビニル系単量体とビニル系重合性基含有シラン化合物を共重合すると、重合によって生成中あるいは生成したビニル系共重合体の側鎖のシランがポリオルガノシロキサン鎖と反応してグラフトが生成するのである。該ビニル系重合性基含有シラン化合物は、ポリオルガノシロキサン粒子 (b-1) の製造時に必要であれば使用されるものと同じものでよく、該ビニル系重合性基含有シラン化合物の量が0.1%未満のばあいには、ビニル系単量体 (b-2) のグラフトする割合が低下し、10%をこえるばあいには、ラテックスの安定性が低くなる傾向にある。

【0064】なお、ポリオルガノシロキサン粒子の存在下でのビニル系単量体 (b-2) の重合では、グラフト共重合体の枝にあたる部分、ここではビニル系単量体 (b-2) の重合体が幹成分、ここではポリオルガノシロキサン粒子 (b-1) にグラフトせずに枝成分だけで単独に重合してえられるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物としてえられるが、本発明においてはこの両者を併せてグラフト共重合体という。

【0065】乳重合によってえられたグラフト共重合体からなる難燃剤は、ラテックスのまま使用してもよいが、適用範囲が広いことから、ラテックスからポリマーを分離して粉体として使用することが好ましい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0066】かくして難燃剤として使用されるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (B-1) は得られる。

【0067】前記芳香族基含有ポリオルガノシロキサン (B-2) は、ポリオルガノシロキサン中のオルガノ基の一部が芳香族基であるものである。とくに、経済的な面から芳香族基がフェニル基であることが好ましい。

【0068】芳香族基の含有量は、ポリオルガノシロキサン中のオルガノ基全量100mol%に対して30~90mol%であり、好ましくは30~85mol%である。芳香族基の含有量が少なすぎても多すぎても樹脂中での分散性が悪くなり難燃性は低くなる傾向にある。

【0069】このような芳香族基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、ポリフェニルメチルシルセスキオキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、およびこれらの変性体などがあげられる。これらは、シリコンメーカーから市販されており、入手が容易であり、たとえば、GE東芝シリコン株式会社製XC99B-B5664、信越化学工業株式会社製X-40-9805、同X-40-9843、同X-40-9844などがあげられる。

【0070】本発明の成分 (B) は前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (B-1) 又は前記芳香族基含有ポリオルガノシロキサン (B-2) が用いられるがこれら両者を併用してもよい。

【0071】前記フッ素系樹脂 (C) は、フッ素原子を有する重合体樹脂であり、燃焼時の滴下防止剤として使用される成分である。滴下防止効果が大きい点で好ましい具体例としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロエチレン共重合体などのフッ素化ポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂などをあげることができる。さらに、フッ素化ポリオレフィン樹脂が好ましく、とくに平均粒子径が700μm以下のフッ素化ポリオレフィン樹脂が好ましい。ここでいう平均粒子径とフッ素化ポリオレフィン樹脂の一次粒子が凝集して形成される二次粒子の平均粒子径をいう。さらにフッ素化ポリオレフィン樹脂で好ましくは、密度と嵩密度の比 (密度/嵩密度) が6.0以下のフッ素化ポリオレフィン樹脂

脂である。ここでいう密度と嵩密度とは JIS-K6891 に記載されている方法にて測定したものである。フッ素系樹脂 (C) は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0072】前記酸化防止剤 (D) は、本発明においては、成形時の樹脂の酸化分解を抑制することを目的とするだけでなく、難燃性を向上させることも目的とする成分である。酸化防止剤は、通常の成形時に使用されるものであれば、特に限定されない。具体例としては、トリス [N-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)] イソシアヌレート (旭電化株式会社製、アデカスタブ AO-20 など)、テトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガノックス 1010 など)、ブチリデン-1, 1-ビス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) (旭電化株式会社製、アデカスタブ AO-40 など)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン (吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックス 930 など) などのフェノール系酸化防止剤、ビス (2, 6, ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールホスファイト (旭電化株式会社製、アデカスタブ PEP-36 など)、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト (旭電化株式会社製、アデカスタブ 2112 など)、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト (旭電化株式会社製、アデカスタブ HP-10 など) などのリン系酸化防止剤、ジラウリル 3, 3'-チオージプロピオネート (吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックス DLT P)、ジミリスチル 3, 3'-チオージプロピオネート (吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックス DMT P) などのイオウ系酸化防止剤などがあげられる。

【0073】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記ポリカーボネート樹脂 (A) 100 部に対して、(B) 成分 (ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (B-1) 又は芳香族基含有ポリオルガノシロキサン (B-2)) 1~20 部、好ましくは 1~10 部、フッ素系樹脂 (C) 0.05~1 部、好ましくは 0.1~0.5 部、酸化防止剤 (D) 0~2 部、好ましくは 0.05~1 部を配合することにより得られる。

(B) 成分の使用量が少なすぎると難燃性が低下する傾向にあり、また多すぎると組成物のコストアップにつながり市場での価値が低くなる傾向にある。また、フッ素系樹脂 (C) の使用量が少なすぎると難燃性が低下する傾向にあり、多すぎると成形体の表面が荒れやすくなる傾向にある。また、必要に応じて使用される酸化防止剤 (D) の使用量は、少なすぎると使用した効果が見られず、多すぎると成形加工性が低下する傾向にある。

【0074】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を製造するための方法は、特に限定はなく、通常の方法が使用できる。たとえば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ロール、押出機、ニーダーなどで混合する方法があげられる。

【0075】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することができる。充填剤は、成形品の剛性、さらには難燃性をさらに向上させるために使用する。好ましい充填剤の具体例としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状であるタルク、マイカなどや、繊維状の充填剤が好ましい。タルクとしては、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。また、タルクなどの充填剤の平均粒径は 0.1~50 μm 、好ましくは、0.2~20 μm である。高分子加工助剤の好ましい具体例は、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系 (共) 重合体があげられ、耐衝撃性改良剤の好ましい具体例は、ブタジエンゴム系耐衝撃性改良剤 (MBS 樹脂)、アクリル酸ブチルゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸ブチルゴム/シリコンゴムの複合ゴム系耐衝撃性改良剤などがあげられる。また、さらに高い難燃性を発現させるために、他の難燃剤も併用してもよい。たとえば、併用する難燃剤の好ましい具体例は、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物、シアヌル酸、シアヌル酸メラミンなどのトリアジン系化合物、酸化ホウ素、ホウ酸亜鉛などのホウ素系化合物などがあげられる。これらの配合剤の好ましい使用量は、効果-コストのバランスの点から熱可塑性樹脂 100 部に対して、0.1~20 部、さらには 0.2~10 部、とくには 0.3~5 部である。

【0076】えられた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0077】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機、FAX 機、携帯電話、PHS、TV、ビデオデッキ等の各種 OA/情報/家電機器のハウジングおよびシャーシ部品、各種建材部材および各種自動車部材などの難燃性が必要となる用途があげられる。

【0078】

17

【実施例】本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0079】なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

【重合転化率】ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、100×固形成分量／仕込み単量体量（％）で算出した。

【トルエン不溶分量】ラテックスから乾燥させてえられたポリオルガノシロキサン粒子の固体0.5gを室温にてトルエン80mlに24時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離してポリオルガノシロキサン粒子のトルエン不溶分の重量分率（％）を測定した。

【グラフト率】グラフト共重合体1gを室温にてアセトン80mlに48時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離して求めたグラフト共重合体の不溶分量（w）を求め、次式によりグラフト率を算出した。

【0080】グラフト率（％）＝100×{（w-1×グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率）／（1×グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率）}

【平均粒子径】ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインストルメント（LEED&NORTHROP INSTRUM*
成分

成分	量（部）
純水	251
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDBS）	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）	100
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン（DSMA）	5

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%ドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）水溶液1部（固形分）を添加し、80℃に約40分かけて昇温後、80℃で6時間反応させた。その後、25℃に冷却して、20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで6.8に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子（S-1）を含※

成分	量（部）
純水	251
SDBS	0.5
D4	70
DSMA	5

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%DBSA水溶液1部（固形分）を添加し、80℃に約40分かけて昇温した。80℃で1時間反応させたのち、ジフェニルジメトキシシラン（DPhS）30部を3時間かけて滴下追加した。滴下後、2時間攪拌し、その後、25℃に冷却し

18

*ENTS）社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により数平均粒子径（μm）および粒子径分布の変動係数（標準偏差／数平均粒子径）（％）を測定した。

【耐衝撃性】ASTM D-256に準じて、ノッチつき1／8インチバーを用いて23℃でのアイゾット試験を行った。試験後の試験片の状態を目視で観察し、試験片が2つに分裂せずに破断した場合を延性破壊とし、試験片が2つに分裂した場合を脆性破壊とした。評価は、6本の試験片を試験し、延性破壊率（100×延性破壊した本数／6（％））にて次のように○、△、×で判定した。

○：延性破壊率60％より高い、△：延性破壊率60％以下で50％より高い、×：延性破壊率50％以下

【難燃性】UL94 V試験に準拠した垂直燃焼試験法にて、5サンプルの総燃焼時間を測定して評価した。

【成形加工性】120℃で5時間乾燥させたペレットのメルトフローインデックス（MI）をJIS K7210に準拠して、260℃にて5kg荷重にて測定した。

20 【0081】（参考例1）ポリオルガノシロキサン粒子（S-1）の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

成分	量（部）
純水	251
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDBS）	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）	100
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン（DSMA）	5

※むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。

【0083】（参考例2）ポリオルガノシロキサン粒子（S-2）の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

成分	量（部）
純水	251
SDBS	0.5
D4	70
DSMA	5

て、20時間放置した。系のpHを水酸化ナトリウムで6.5に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子（S-2）を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。

50 【0085】（参考例3）ポリオルガノシロキサン粒子（S-3）の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温* * 度計を備えた5口フラスコに、

成分

量(部)

純水

189

SDBS

1.2

を仕込んだ。つぎに、系をチッ素置換しながら70℃に
昇温し、純水1部と過硫酸カリウム(KPS)0.02※

※部からなる水溶液を添加してから、つづいて

成分

量(部)

スチレン(St)

0.7

メタクリル酸ブチル(BMA)

1.3

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を
完結させて、St-BMA共重合体のラテックスをえ
た。重合転化率は99%であった。えられたラテックス
の固形分含有率は1.0%、平均粒子径0.01μmで
あった。また、このときの変動係数は38%であった。★

10★ St-BMA共重合体の溶剤不溶分量は0%であった。

【0086】別途、つぎの成分からなる混合物をホモミ
キサーで10000rpmで5分間攪拌してポリオルガ
ノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

【0087】

成分

量(部)

純水

70

SDBS

0.5

D4

94

メルカプトプロピルジメチルシラン

4

つづいて、St-BMA共重合体を含むラテックスを8
0℃に保ち、系に10%DBSA水溶液1.5部(固形
分)を添加したのち、上記ポリオルガノシロキサン形成
成分のエマルジョンを一括で添加した後6時間攪拌を続
けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その
後、水酸化ナトリウムでpHを6.6にして重合を終了
し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-3)を含むラテ
ックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒☆

20☆子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を
測定し、結果を表1に示す。該ポリオルガノシロキサン
粒子を含むラテックス中のポリオルガノシロキサン粒子
は仕込み量および転化率かポリオルガノシロキサン成分
98%およびSt-BMA共重合体成分2%からなる。

【0088】

【表1】

	参考例1	参考例2	参考例3
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	S-2	S-3
ポリオルガノシロキサン成分重合転化率(%)	88	87	86
平均粒子径(μm)	0.16	0.18	0.03
変動係数(%)	35	35	40
トルエン不溶分量(%)	0	0	0

(参考例4~6) 攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単
量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水
300部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレ
ート(SFS)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナト
リウム(EDTA)0.01部、硫酸第一鉄0.002
5部および表2に示されるポリオルガノシロキサン粒子
を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に60℃まで昇
温させた。60℃到達後、表2に示される単量体とラジ
カル重合開始剤の混合物を、表2に示すように1段階ま
たは2段階で3時間かけて滴下添加したのち、60℃で
1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラ
テックスをえた。

【0089】つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固
形分濃度を15%にしたのち、10%塩化カルシウム水
溶液2部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。
凝固凝固スラリーを80℃まで加熱したのち、50℃ま

で冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン
含有グラフト共重合体(SG-1~SG-3)の粉体を
えた。重合転化率、平均粒子径、グラフト率を表2に示
す。

【0090】なお、表2の中のMMAはメタクリル酸メ
チル、ANはアクリロニトリル(以上、単量体)、CH
Pはクメンハイドロパーオキシド(ラジカル重合開始
剤)、SPは明細書記載の方法で求めた溶解度パラメ
ターをそれぞれ示す。

【0091】

【表2】

参考例番号		4	5	6
シリカノ 添加粒子 (部)	S-1	70	—	—
	S-2	—	70	—
	S-3	—	—	65
ビニル系 単量体 1段目(部)	MMA	—	30	—
	St	15	—	15
	AN	5	—	5
	CHP	0.06	0.09	0.06
ビニル系 単量体 2段目(部)	MMA	10	—	15
	CHP	0.03	—	0.05
転化率(%)	1段目	98	99	98
	2段目	99	—	99
ビニル系重合体 SP [(cal/cm ²) ^{1/2}]		9.72	9.25	9.65
ゲラト率(%)		36	38	32
ゲラト共重合体 No.		SG-1	SG-2	SG-3

(実施例1～7および比較例1～6) ポリカーボネート樹脂 (PC-1: 出光石油化学株式会社製タフロンFN1700A, 粘度平均分子量21500、PC-2: 出光石油化学株式会社製タフロンFN1900A, 粘度平均分子量19000、PC-3: 出光石油化学株式会社製タフロンFN1700A, 粘度平均分子量1750 20
0)、参考例4～6で得られたポリオルガノシロキサン*

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
熱可塑性 樹脂	PC-1	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	100	—	—	
	PC-2	—	—	—	—	100	100	100	—	—	—	—	100	—	
	PC-3	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—	100	
ゲラト 共重合体	SG-1	3	—	—	2	3	—	—	3	—	—	—	—	—	
	SG-2	—	3	—	—	—	3	—	—	3	—	—	—	—	
	SG-3	—	—	3	—	—	—	3	—	—	3	—	—	—	
芳香族基含有 ポリカーボネート		XC99	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
酸化防止剤	AO-80	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	PEP-36	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
滴下防止剤		PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
難燃性	総燃焼時間(秒)	40	45	35	40	40	40	35	45	45	40	85	180	205	
	ドリフト [※]	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	
耐衝撃性		○、△、×	○	○	△	○	○	○	○	○	○	×	△	○	
成形加工性		MI(g/10min)	20以上	20以上	20以上	20以上	15	15	14	9.0	8.7	8.8	20以上	16	10

表3から、本発明の組成物は、難燃性—耐衝撃性—成形加工性バランスの優れることがわかる。

【0095】

※【発明の効果】本発明により、難燃性—耐衝撃性—成形加工性バランスの優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物をうることができる。

* 含有グラフト共重合体 (SG-1～SG-3)、芳香族含有ポリオルガノシロキサン (XC99: GE東芝シリコン株式会社製XC99B-5664、フェニル基含有量38mol%)、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン: ダイキン工業株式会社製ポリフロンFA-500) および酸化防止剤 (AO-30: 旭電化株式会社製アデカスタブAO-30、PEP-36: 旭電化株式会社アデカスタブPEP-36) を用いて表3に示す組成で配合した。

10 【0092】えられた配合物を単軸押出機 (田端機械株式会社製 HW-40-28) で260℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットを120℃で5時間乾燥させたのち、シリンダー温度280℃に設定した株式会社ファナック (FANUC) 製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/16インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0093】結果を表3に示す。

【0094】

【表3】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 27:12)

識別記号

F I

テマコード (参考)

F ターム(参考) 4J002 BD123 BN172 CG001 CP032
EJ026 EJ036 EJ046 EU186
EVO66 EWO66 FD076 FD132
FD203 GQ00
4J026 AB44 AC32 AC36 BA04 BA25
BA27 BA31 BB10 DA04 DBO4
DB12 DB13 DB16